

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

EXPRESS MAIL NO. EL903019155US

#2

jc997 U.S. PTO
10/075473
02/13/02

Applicant : Ho-Jin Kweon, et al.
Application No. : N/A
Filed : February 13, 2002
Title : METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE
MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM
BATTERIES

Grp./Div. : N/A
Examiner : N/A

Docket No. : 47729/DBP/Y35

LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
February 13, 2002

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korean patent Application No. 2001-31530, which was filed on June 5, 2001, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By

D. Bruce Prout

D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam

Enclosure: Certified copy of patent application

AAM PAS414756.1*-2/13/02 9:16 AM

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

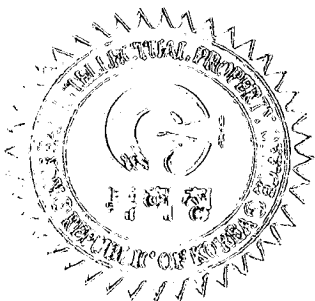
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 31530 호
Application Number PATENT-2001-0031530

출원년월일 : 2001년 06월 05일
Date of Application JUN 05, 2001

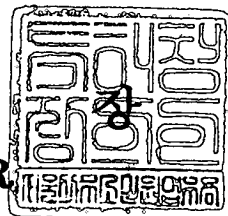
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2001 년 12 월 27 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
 【권리구분】 특허
 【수신처】 특허청장
 【참조번호】 0002
 【제출일자】 2001.06.05
 【발명의 명칭】 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법
 【발명의 영문명칭】 METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY

【출원인】

【명칭】 삼성에스디아이 주식회사
 【출원인코드】 1-1998-001805-8

【대리인】

【성명】 김은진
 【대리인코드】 9-1998-000134-0
 【포괄위임등록번호】 2000-041944-2

【대리인】

【성명】 김원호
 【대리인코드】 9-1998-000023-8
 【포괄위임등록번호】 1999-065833-7

【발명자】

【성명의 국문표기】 권호진
 【성명의 영문표기】 KWEON, HO JIN
 【주민등록번호】 640516-1047719
 【우편번호】 330-300
 【주소】 충청남도 천안시 성성동 508번지
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 서준원
 【성명의 영문표기】 SUH, JUN WON
 【주민등록번호】 691007-1011416
 【우편번호】 330-300
 【주소】 충청남도 천안시 성성동 508번지
 【국적】 KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

김근배

【성명의 영문표기】

KIM, GEUN BAE

【주민등록번호】

610414-1093716

【우편번호】

330-300

【주소】

충청남도 천안시 성성동 508번지

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 김은진 (인) 대리인
 김원호 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

22 면 22,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

6 항 301,000 원

【합계】

352,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 제조 방법은 리튬 원료 물질, 금속 원료 물질과 도핑 금속을 포함하는 도핑 용액을 혼합하고, 상기 혼합물을 열처리하는 공정을 포함한다.

본 발명의 제조 방법은 도핑 금속을 용액 상태로 첨가하여 우수한 고율 특성, 향상된 초기 방전 용량 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타내는 양극 활물질을 제조할 수 있다.

【대표도】

도 4

【색인어】

도핑, 용액, 양극활물질, 리튬이차전지

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법{METHOD OF PREPARING POSITIVE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY}

【도면의 간단한 설명】

도 1a 및 1b는 각각 본 발명의 실시예 3 및 비교예 1의 방법에 따라 제조된 양극 활물질의 SEM 사진.

도 2a, 도 2b 및 2c는 각각 본 발명의 실시예 3 및 비교예 1의 방법에 따라 제조된 양극 활물질의 EDX 결과를 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1의 방법에 따라 제조된 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타내는 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 5와 비교예 1의 방법에 따라 제조된 양극 활물질을 이용한 코인 전지의 0.1C 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 5는 본 발명의 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 6의 방법에 따라 제조된 양극 활물질을 이용한 코인 전지의 0.1C 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 6은 본 발명의 실시예 3, 실시예 5, 비교예 1 및 비교예 6의 방법에 따라 제조된 양극 활물질을 이용한 코인 전지의 사이클 수명을 나타낸 그래프.

도 7a, 8a 및 9a는 각각 본 발명의 실시예 9, 비교예 8 및 비교예 10의 양극 활물질의 SEM 사진.

도 7b, 8b 및 9b는 각각 도 7a, 8a 및 9a를 8배 확대하여 나타낸 SEM 사진.

도 10는 본 발명의 실시예 9, 비교예 8 및 비교예 10의 양극 활물질의 XRD
을 나타낸 그래프.

도 11은 본 발명의 실시예 9, 비교예 8 및 비교예 9의 양극 활물질을 이용
한 코인 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 12는 본 발명의 실시예 9, 비교예 8 및 비교예 10의 양극 활물질을 이용
한 코인 전지의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<12> [산업상 이용 분야]

<13> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것으로서, 보
다 상세하게는 고율 특성 및 사이클 수명 특성이 향상되고 높은 초기 방전 용량
을 나타내는 양극 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제
조 방법에 관한 것이다.

<14> [종래 기술]

<15> 리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을
양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머
전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의
산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

- <16> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다.
- <17> 양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력적인 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이거나 가격이 비싸다는 단점을 갖고 있다.
- <18> 이러한 양극 활물질은 고상 반응법으로 제조되며, 그 일 예로는 LiOH (또는 Li_2CO_3)와 Co_3O_4 를 당량비대로 혼합한 후, 이 혼합물을 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 사이에서 열처리하는 LiCoO_2 제조법을 들 수 있다. 상기 혼합 공정에서, 충방전성을 향상시키기 위하여, 전이 원소 등을 고상 형태로 첨가할 수도 있다.
- <19> 그러나 여전히 종래 방법으로 제조된 양극 활물질보다 사이클 수명 특성, 고율 특성 및 방전 용량 특성이 우수한 양극 활물질을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<20> 본 발명의 목적은 향상된 사이클 수명 특성 및 고율 특성을 갖고, 높은 방전 용량을 나타내는 양극 활물질을 제조할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<21> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 원료 물질(lithium source), 금속 원료 물질(metal source) 및 도핑 금속을 포함하는 도핑 용액을 혼합하고; 상기 혼합물을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

<22> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<23> 본 발명은 코발트계, 망간계 및 니켈계 양극 활물질의 기본 구성 원소인 코발트, 망간 및 니켈을 일부 치환하여 도핑되는 원소를 용액 상태로 사용하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는 방법에 관한 것이다. 즉, 종래에는 도핑 원소를 고상(분말 상태)으로 첨가하였으나, 본 발명에서는 이를 용액 상태로 첨가하는 방법이다. 본 발명에서와 같이, 도핑 원소를 용액 상태로 첨가할 경우, 도핑이 균일하게 되며, 최종 생성된 양극 활물질의 표면 형상이 변화되어 고율 특성, 전력량(power) 특성, 사이클 수명 특성이 우수하고 및 초기 방전 용량이 높은 양극 활물질을 제조할 수 있다.

<24> 본 발명의 제조 방법은 먼저, 리튬 원료 물질, 금속 원료 물질 및 도핑 금속을 포함하는 도핑 용액을 적절한 비율로 혼합한다.

- <25> 상기 도핑 금속은 활물질의 구조 안정화를 유도하기 위해 도핑되는 금속으로서, 이러한 금속으로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Ni, Mn, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <26> 상기 도핑 용액은 도핑 금속, 도핑 금속 알콕사이드, 도핑 금속염, 또는 도핑 금속 산화물의 도핑 물질을 휘발성 용매 또는 물의 용매에 용해하여 제조된 것을 사용한다. 상기 도핑 금속 알콕사이드로는 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 이소프로폭사이드를 사용할 수 있고, 상기 도핑 금속염 또는 도핑 금속 산화물의 대표적인 예로는 암모늄 바나데이트($\text{NH}_4(\text{VO}_3)$)와 같은 바나듐 산염, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 와 같은 질화물, 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 등이 있다.
- <27> 상기 휘발성 용매로는 상기 도핑 물질을 용해시킬 수 있고, 휘발이 용이하면 어떠한 용매도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 이소프로필알콜 등과 같이 C_1 내지 C_4 의 탄소수를 갖는 직쇄 또는 분지형(branched) 알콜, 에테르, 메티렌 카보네이트 또는 아세트 등을 들 수 있다. 용매로 물을 사용하는 경우에는 용매를 제거하기 위하여 일정 시간 동안, 예를 들어 24시간 정도 건조시키는 공정을 더욱 실시하는 것이 바람직하다.
- <28> 상기 도핑 용액의 농도는 0.5 내지 20%가 바람직하며, 도핑 용액의 농도가 0.5% 미만이면 사용하는 용액의 부피가 커져서 합성시 건조 시간이 많이 걸리는

문제점이 있고, 20%를 초과하면 적절한 도핑 용액을 만들기 어렵다는 문제점이 있다.

<29> 상기 금속 원료 물질로는 양극 활물질의 기본 구성 원소인 망간 원료 물질(manganese source), 코발트 원료 물질(cobalt source), 니켈 원료 물질(nickel source) 또는 니켈 망간 원료 물질(nickel manganese source)을 하나 이상 사용할 수 있다. 상기 망간 원료 물질로는 망간 아세테이트, 망간 디옥사이드 또는 망간 나이트레이드를 사용할 수 있고, 상기 코발트 원료 물질로는 코발트 옥사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트를 사용할 수 있으며, 니켈 원료 물질로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트를 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간 원료 물질은 니켈 원료 물질과 망간 원료 물질을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 또한, 망간 원료 물질, 코발트 원료 물질, 니켈 원료 물질, 또는 니켈 망간 원료 물질과 함께 불소원료 물질, 황 원료 물질 또는 인 원료 물질을 함께 침전시킬 수도 있다. 상기 불소 원료 물질로는 망간 플루오라이드 또는 리튬 플루오라이드가 사용될 수 있으며, 상기 황 원료 물질로는 망간 설파이드 또는 리튬 설파이드를 사용할 수 있고, 상기 인 원료 물질로는 H_3PO_4 를 사용할 수 있다. 상기 망간 원료 물질, 코발트 원료 물질, 니켈 원료 물질, 니켈 망간 원료 물질, 불소 원료 물질, 황 원료 물질 및 인 원료 물질이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

<30> 금속 원료 물질로 망간 원료 물질과 니켈 원료 물질을 사용할 경우에는, 망간 원료 물질과 니켈 원료 물질을 혼합한 수용액을 제조하고, 이 수용액의 pH를
압

모니아 등의 염기를 이용하여 조절하는 공침법으로 망간니켈 하이드록사이드를 먼저 제조한 후, 제조된 망간니켈 하이드록사이드와 도핑 용액을 혼합할 수 도 있다.

<31> 상기 혼합 공정은 사용된 용매가 모두 증발될 때까지(solvent-free) 실시하는 것이 적당하다.

<32> 이어서, 얻어진 혼합물을 열처리한다. 상기 열처리 공정은 400 내지 500℃에서 5 내지 20시간 동안 1차 실시하고, 700 내지 900℃에서 10 내지 30시간 동안 2차 실시할 수 있다. 1차 열처리 온도가 400℃보다 낮을 경우에는 리튬 원료 물질과 금속 원료 물질 및 도핑 금속간의 반응이 충분하지 않으므로 바람직하지 않고, 500℃보다 높을 경우에는 453.2℃의 융점을 갖는 리튬이 손실될 우려가 있어 바람직하지 않다. 또한, 2차 열처리 온도가 700℃보다 낮을 경우에는 결정성 물질이 형성되지 않고, 900℃ 보다 높을 경우에는 리튬이 증발되어 원하는 조성의 양극 활물질이 제조되지 않고, 또한 결정화도가 너무 증가하여 제조된 양극 활물질을 충방전할 때 리튬 이온의 이동이 원활하지 않아 바람직하지 않다.

<33> 1차 열처리한 물질을 상온으로 냉각시키고, 이를 다시 혼합하는 공정을 더욱 실시하는 것이 보다 균일한 화합물을 제조할 수 있다.

<34> 상술한 방법으로 제조된 화합물을 그대로 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용할 수도 있고, 이를 적당한 평균 입경을 갖도록 분급한 것을 사용할 수도 있다.

<35> 본 발명의 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 9로 표시된다.

<36> [화학식 1]

<37> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<38> [화학식 2]

<39> $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

<40> [화학식 3]

<41> $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{A}_z$

<42> [화학식 4]

<43> $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_y\text{A}_4$

<44> [화학식 5]

<45> $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$

<46> [화학식 6]

<47> $\text{Li}_x\text{MO}_{2-z}\text{A}_z$

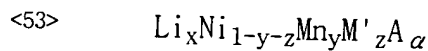
<48> [화학식 7]

<49> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{A}_z$

<50> [화학식 8]

<51> $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}'_z\text{A}_\alpha$

<52> [화학식 9]



<54> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 <$

$\alpha \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Ni, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 및 Lr 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, M'은 Mg, Al, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

<55> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<56> (비교예 1)

<57> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 $\text{NH}_4(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침(coprecipitation)되어 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 가 제조되었다.

- <58> Li, Mn 및 Ni의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})=1/1$ 이 되도록 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 과 LiOH 를 측량하여, 이들을 그라인딩 매질(grinding media)로 에탄올에서 막자 사발에서 30분간 혼합하였다.
- <59> 이렇게 제조된 혼합물을 450°C 에서 10시간동안 1차 열처리를 실시하였다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각시킨 후 막자 사발에서 다시 한번 혼합한 후 825°C 에서 15시간동안 2차 열처리하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 분급기(sieve)를 이용하여 분급하여 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 양극 활물질 분말을 제조하였다.
- <60> 제조된 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 양극 활물질 분말/폴리비닐피롤리돈 바인더/카본 도전제를 94/3/3 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 양극 활물질 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 위에 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅하였다. 코팅된 Al-포일을 지름이 1.6cm인 원형으로 잘라 양극을 제조하였다. 제조된 양극과, 열화되지 않은(fresh) 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합 용액(1/1 부피비)을 사용하였다.
- <61> (비교예 2)
- <62> 2차 열처리를 850°C 에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- <63> (비교예 3)

<64> 2차 열처리를 750℃에서 20시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

<65> (비교예 4)

<66> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 $\text{NH}_4(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침 (coprecipitation)되어 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 가 제조되었다.

<67> Li, Mn 및 Ni의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})=1/1$ 이 되도록 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 과 LiOH를 측량한 후, 이들을 에탄올을 그라인딩 매질로 사용하여 막자 사발에서 30분간 혼합하였다.

<68> 이렇게 제조된 혼합물을 450℃에서 10시간동안 1차 열처리를 실시하였다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각시킨 후 막자 사발에서 다시 한번 혼합한 후 750℃에서 20시간동안 2차 열처리하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 분급기를 이용하여 분급하여 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ 양극 활물질 분말을 제조하였다.

<69> 제조된 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ 양극 활물질 분말/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/탄소 도전제를 94/3/3 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 양극 활물질 슬러리를 25 μm 두께의 Al-포일 위에 100 μm 두께로 코팅하였다. 코팅된 Al-포일을 지름이 1.6cm인 원형으로 잘라 양극을 제조하였다. 제조된 양극과, 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로

는 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합 용액(1/1 부피비)을 사용하였다.

<70> (비교예 5)

<71> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 $\text{NH}_4(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침(coprecipitation)되어 $\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}(\text{OH})_2$ 가 제조되었다.

<72> Li, Mn 및 Ni의 당량비가, $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})=1/1$ 이 되도록 $\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}(\text{OH})_2$ 과 LiOH 를 측량한 후, 이들을 에탄올을 그라인딩 매질로 사용하여 막자 사발에서 30분간 혼합하였다.

<73> 이렇게 제조된 혼합물을 450°C 에서 10시간동안 1차 열처리를 실시하였다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각시킨 후 막자 사발에서 다시 한번 혼합한 후 750°C 에서 20시간동안 2차 열처리하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 분급기를 이용하여 분급하여 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$ 양극 활물질 분말을 제조하였다.

<74> 제조된 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_4$ 양극 활물질 분말/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/탄소 도전제를 94/3/3 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 양극 활물질 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 위에 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅하였다. 코팅된 Al-포일을 지름이 1.6cm인 원형으로 잘라 양극을 제조하였다. 제조된 양극과, 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로

는 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합 용액(1/1 부피비)을 사용하였다.

<75> (비교예 6)

<76> Mn(NO₃)₂와 Ni(NO₃)₂를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 NH₄(OH)₂를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침(coprecipitation)되어 Mn_{0.75}Ni_{0.25}(OH)₂가 제조되었다.

<77> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 Li/(Mn+Ni)/Al이 1/1/0.03이 되도록, Mn_{0.75}Ni_{0.25}(OH)₂, LiOH 및 Al₂O₃ 분말을 측량한 후, 이들을 에탄올을 그라인딩 매질로 사용하여 막자 사발에서 30분간 혼합하였다.

<78> 이렇게 제조된 혼합물을 450℃에서 10시간 동안 1차 열처리를 실시하였다. 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후 막자사발에서 다시 한번 혼합하였다. 이 혼합물을 750℃에서 15시간 동안 2차 열처리하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 분급기를 이용하여 분급하여 LiMn_{1.5}Ni_{0.5}Al_{0.01}O₄ 양극 활물질 분말을 제조하였다.

<79> 제조된 LiMn_{1.5}Ni_{0.5}Al_{0.01}O₄ 양극 활물질/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/탄소 도전제를 94/3/3 중량비로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 25μm 두께의 Al-포일 위에 100μm 두께로 코팅하였다. 코팅된 Al-포일을 지름이 1.6cm인 원형의 양극을 제조하였다.

<80> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF₆

가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용액(1/1 부피비)을 사용하였다.

<81> (비교예 7)

<82> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})/\text{Al}$ 이 1/1/0.7이 되도록, $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$, LiOH 및 Al_2O_3 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 6과 동일하게 실시하였다.

<83> (실시예 1)

<84> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 $\text{NH}_4(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침되면서 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 이 제조되었다.

<85> 5 중량%의 Al-이소프로폭사이드 분말을 95 중량%의 에탄올에 용해하여 5% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다.

<86> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})/\text{Al}=1/1/0.01$ 이 되도록 LiOH와 제조된 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 및 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 측량한 후, 이들을 마노 막자 사발에서 에탄올이 모두 증발될 때까지 혼합하였다.

<87> 얻어진 혼합물을 500°C 에서 10시간 동안 공기를 불어넣는(air flow) 조건에서 1차 열처리하여 LiOH를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 1차 열처리한 분말을 균일하게 혼합하였다. 이어서, 균일하게 혼합된 1차 열처리 분말을 825°C 에서 공기를 불어

넣은 조건에서 15시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 체로 분급하여 균일한 입도를 갖는 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.01}\text{O}_4$ (off stoichiometry) 양극 활물질 분말을 합성하였다.

<88> 제조된 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.01}\text{O}_4$ 양극 활물질/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/탄소 도전제를 94/3/3 중량비로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 위에 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm인 원형의 양극을 제조하였다.

<89> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하였다.

<90> (실시예 2)

<91> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 $\text{NH}_4(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침되면서 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 이 제조되었다.

<92> 5 중량%의 Al-이소프로폭사이드 분말을 95 중량%의 에탄올에 용해하여 5% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다.

<93> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})/\text{Al}=1/1/0.03$ 이 되도록 LiOH와 제조된 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 및 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 측량한 후, 이들을 마노 막자 사발에서 에탄올이 모두 증발될 때까지 혼합하였다.

<94> 얻어진 혼합물을 500℃에서 10시간 동안 공기를 불어넣는(air flow) 조건에서 1차 열처리하여 LiOH를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 1차 열처리한 분말을 균일하게 혼합하였다. 이어서, 균일하게 혼합된 1차 열처리 분말을 850℃에서 공기를 불어넣은 조건에서 15시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 체로 분급하여 균일한 입도를 갖는 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ (off stoichiometry) 양극 활물질 분말을 합성하였다.

<95> 제조된 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 양극 활물질/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/탄소 도전제를 94/3/3 중량비로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 25 μm 두께의 Al-포일 위에 100 μm 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm인 원형의 양극을 제조하였다.

<96> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하였다.

<97> (실시예 3)

<98> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 $\text{NH}_4(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침되면서 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 이 제조되었다.

<99> 5 중량%의 Al-이소프로폭사이드 분말을 95 중량%의 에탄올에 용해하여 5% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다.

<100> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})/\text{Al}=1/1/0.05$ 가 되도록, LiOH와 제조된 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 및 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 측량한 후, 이들을 마노 막자 사발에서 에탄올이 모두 증발될 때까지 혼합하였다.

<101> 얻어진 혼합물을 500°C 에서 10시간 동안 공기를 불어넣는(air flow) 조건에서 1차 열처리하여 LiOH를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 1차 열처리한 분말을 균일하게 혼합하였다. 이어서, 균일하게 혼합된 1차 열처리 분말을 825°C 에서 공기를 불어넣는 조건에서 15시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 체로 분급하여 균일한 입도를 갖는 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ (off stoichiometry) 양극 활물질 분말을 합성하였다.

<102> 제조된 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 양극 활물질/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/탄소 도전제를 94/3/3 중량비로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 위에 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm인 원형의 양극을 제조하였다.

<103> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하였다.

<104> (실시예 4)

<105> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})/\text{Al}=1/1/0.1$ 이 되도록, LiOH와 제조된 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 및 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용하고, 1차 열처리를 500℃에서 10시간 동안 실시하고, 2차 열처리를 900℃에서 15시간 동안 실시하여 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<106> (실시예 5)

<107> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})/\text{Al}=1/1/0.07$ 이 되도록, LiOH와 제조된 $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ 및 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용하여 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.07}\text{O}_4$ 를 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<108> (실시예 6)

<109> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 $\text{NH}_4(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침되면서 $\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}(\text{OH})_2$ 이 제조되었다.

<110> 5 중량%의 Al-이소프로폭사이드 분말을 95 중량%의 에탄올에 용해하여 5% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다.

<111> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})/\text{Al}=1/1/0.01$ 이 되도록, LiOH와 제조된 $\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}(\text{OH})_2$ 및 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 측량한 후, 이들을 마노 막자 사발에서 혼합하였다. 이때, Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액은

그라인딩 매질로 사용하였으며, 혼합 공정은 에탄올이 모두 증발될 때까지 실시하였다.

<112> 얻어진 혼합물을 500℃에서 10시간 동안 공기를 불어넣는(air flow) 조건에서 1차 열처리하여 LiOH를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 1차 열처리한 분말을 균일하게 혼합하였다. 이어서, 균일하게 혼합된 1차 열처리 분말을 800℃에서 공기를 불어넣는 조건에서 20시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 체로 분급하여 균일한 입도를 갖는 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Al}_{0.01}\text{O}_4$ (off stoichiometry) 양극 활물질 분말을 합성하였다.

<113> 제조된 $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}\text{Al}_{0.01}\text{O}_4$ 양극 활물질/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/탄소 도전제를 94/3/3 중량비로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 25 μm 두께의 Al-포일 위에 100 μm 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm인 원형의 양극을 제조하였다.

<114> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하였다.

<115> (실시예 7)

- <116> $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 $\text{NH}_4(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침되면서 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 이 제조되었다.
- <117> 5 중량%의 Al-이소프로폭사이드 분말을 95 중량%의 에탄올에 용해하여 5% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다.
- <118> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})/\text{Al}=1/1/0.05$ 가 되도록, LiOH와 제조된 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 및 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 측량한 후, 이들을 마노 막자 사발에서 에탄올이 모두 증발될 때까지 혼합하였다.
- <119> 얻어진 혼합물을 500℃에서 10시간 동안 공기를 불어넣는(air flow) 조건에서 1차 열처리하여 LiOH를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 1차 열처리한 분말을 균일하게 혼합하였다. 이어서, 균일하게 혼합된 1차 열처리 분말을 825℃에서 공기를 불어넣은 조건에서 20시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 체로 분급하여 균일한 입도를 갖는 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ (off stoichiometry) 양극 활물질 분말을 합성하였다.
- <120> 제조된 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 양극 활물질/바인더/도전제를 94/3/3 중량비로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 25 μm 두께의 Al-포일 위에 100 μm 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm인 원형의 양극을 제조하였다.

- <121> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하였다.
- <122> (실시에 8)
- <123> Mn(NO₃)₂와 Ni(NO₃)₂를 물에 용해하여 Mn-Ni 수용액을 제조하였다. 이 수용액에 NH₄(OH)₂를 첨가하여 pH를 조절하였다. 이때, Mn과 Ni이 공침되면서 Mn_{0.74}Ni_{0.25}(OH)₂이 제조되었다.
- <124> 5 중량%의 Al-이소프로폭사이드 분말을 95 중량%의 에탄올에 용해하여 5% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 제조하였다.
- <125> Li, Mn, Ni 및 Al의 당량비가 Li/(Mn+Ni)/Al=1/0.98/0.02가 되도록, LiOH와 제조된 Mn_{0.74}Ni_{0.25}(OH)₂ 및 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 측량한 후, 이들을 마노 막자 사발에서 에탄올이 모두 증발될 때까지 혼합하였다.
- <126> 얻어진 혼합물을 500℃에서 10시간 동안 공기를 불어넣는(air flow) 조건에서 1차 열처리하여 LiOH를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 1차 열처리한 분말을 균일하게 혼합하였다. 이어서, 균일하게 혼합된 1차 열처리 분말을 800℃에서 공기를 불어넣은 조건에서 15시간 동안 2차 열처리를 실시하였다. 열처리한 물질을 -325 메쉬의 체로 분급하여 균일한 입도를 갖는 LiMn_{1.48}Ni_{0.5}Al_{0.02}O₄(off stoichiometry) 양극 활물질 분말을 합성하였다.

- <127> 제조된 $\text{LiMn}_{1.48}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.02}\text{O}_4$ 양극 활물질/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/카본 도전제를 94/3/3 중량비로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 위에 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm인 원형의 양극을 제조하였다.
- <128> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하였다.
- <129> * 망간계 양극 활물질의 모폴로지(morphology) 특성
- <130> 상기 실시예 3 및 비교예 1의 양극 활물질의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 도 1a 및 도 1b에 각각 나타내었다. 도 1a 및 도 1b에 나타난 것과 같이, 실시예 3의 양극 활물질은 비교예 1의 양극 활물질에 비해 미세한 입자들이 뭉쳐서 형성되어 있음을 알 수 있다.
- <131> 아울러, 실시예 3 및 비교예 1의 양극 활물질로 제조된 양극 극판의 구성 금속 성분을 알아보기 위하여, EDX 분석(Energy dispersive X-ray Analysis)을 실시하여 그 결과를 도 2a, 도 2b 및 도 2c에 각각 나타내었다. 도 2a 및 도 2b는 실시예 3의 양극 극판을 이용하여, 센서에서 감지되는 cst(count per second) 강도를 변화시키면서 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 2a 및 도 2b에 나타난 실시예 3의 양극 극판에는 Mn, Ni 및 Al가 존재하는데 반하여, 도 2c에 나타난 비교예 1의 양극 극판에는 Mn 및 Ni만이 존재함을 알 수 있다.

<132> 또한, 실시예 2 및 비교예 1의 양극 활물질의 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 결과를 보면, 실시예 2 및 비교예 1의 양극 활물질의 XRD 패턴이 동일한 것으로 보아, 실시예 2의 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 가 비교예 1의 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 의 구조를 그대로 유지하는 것임을 알 수 있다.

<133> * 망간계 양극 활물질의 충방전 특성

<134> Al 도핑 용액 사용에 따른 양극 활물질의 충방전 특성 변화를 알아보기 위하여, 실시예 2, 3 및 5의 양극 활물질과 비교예 1의 양극 활물질로 제조된 코인 전지를 0.1C으로 충방전한 후, 초기 충방전 전위와 방전 용량을 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 것과 같이, 실시예 2, 3 및 5의 양극 활물질을 이용한 전지가 비교예 1의 전지에 비하여 초기 방전 용량이 다소 높음을 알 수 있다.

<135> 또한, Al 도핑 용액 사용과 Al 도핑 분말 사용에 따른 충방전 특성 변화를 알아보기 위하여, 실시예 2 및 비교예 1과 6의 양극 활물질을 이용한 코인 전지를 0.1C으로 충방전한 후, 초기 충방전 전위와 방전 용량을 측정하여 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타낸 결과를 보면, Al이 첨가되지 않은 비교예 1에 비하여 Al이 도핑된 실시예 2 및 비교예 6의 초기 방전 용량이 다소 높음을 알 수 있다.

<136> 아울러, Al 도핑 용액 사용에 따른 충방전 속도에 따른 용량 특성(C-rate capability)을 알아보기 위하여, 실시예 3 및 5와 비교예 1 및 비교예 6의 양극 활물질을 이용한 전지의 사이클 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 6에 나타내

었다. 도 6에 나타난 것과 같이, 실시예 3 및 5의 양극 활물질의 사이클 수명이 비교예 1 및 비교예 6에 비하여 우수함을 알 수 있다.

<137> (비교예 8)

<138> LiCoO_2 양극 활물질 분말/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/카본 도전제를 94/3/3 중량비로 하여 N-메틸 피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅하여 지름이 1.6cm 인 원형의 양극을 제조하였다.

<139> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하였다.

<140> (비교예 9)

<141> Co_3O_4 와 LiOH 를 Li/Co의 당량비를 1/1로 하여 측량한 후, 이들을 마노 막자 사발에서 에탄올을 그라인딩 매질로 사용하여 에탄올 용매가 모두 증발될 때까지 혼합하였다.

<142> 얻어진 혼합물을 450°C 에서 10시간 동안 공기를 불어넣는 조건 하에서 1차 열처리하여 LiOH 를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각시킨 후, 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 LiOH 를 Co_3O_4 와 균일하게 혼합한 후, 700°C 에서 공기를 불어넣는 조건에서 5시간 동안 2차 열처리를 하였다. 얻어진 물질을 -325 메쉬의 분급기로 분급하여 균일한 입도를 갖는 LiCoO_2 양극 활물질 분말을 제조하였다.

- <143> LiCoO_2 양극 활물질 분말/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/카본 도전제의 비율을 94/3/3으로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹인 후 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 위에 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm인 원형으로 잘라 양극을 제조하였다.
- <144> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하였다.
- <145> (비교예 10)
- <146> LiOH , Co_3O_4 및 Al_2O_3 를 Li/Co/Al의 당량비를 1/0.97/0.03이 되도록 측량한 후, 이들을 마노 막자 사발에서 에탄올을 그라인딩 매질로 하여 에탄올 용매가 모두 증발될 때까지 혼합하였다.
- <147> 얻어진 혼합물을 450°C 에서 10시간 동안 공기를 불어넣는 조건 하에서 1차 열처리하여 LiOH 를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후, 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 LiOH 를 Co_3O_4 및 Al_2O_3 로 균일하게 혼합한 후, 700°C , 공기를 불어넣는 조건에서 5시간 동안 2차 열처리하였다. 얻어진 생성물을 -325 메쉬의 체로 분급하여 균일한 입도를 갖는 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 양극 활물질 분말을 제조하였다.
- <148> 제조된 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 양극 활물질 분말/폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더/카본 도전제를 중량비로 94/3/3으로 하여 N-메틸 피롤리돈 용매에서 혼합하여

양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 양극 활물질 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 위에 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm의 원형으로 잘라 양극을 제조하였다.

<149> 제조된 양극과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다.

<150> (실시예 9)

<151> Li/Co/Al의 당량비가 1/0.9/0.1가 되도록 Co_3O_4 와 LiOH 및 5 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 측량한 후, 이들을 마노 막자사발에서 에탄올 용매가 모두 증발될 때까지 혼합하였다.

<152> 혼합물을 450°C 에서 10시간 동안 공기를 불어넣는 조건에서 1차 열처리하여 LiOH를 균일하게 용융시켰다. 1차 열처리된 분말을 상온으로 냉각한 후 마노 막자 사발에서 다시 한번 혼합하여 1차 열처리한 분말을 균일하게 혼합한 후 700°C 에서, 공기를 불어넣는 조건에서 5시간 동안 2차 열처리를 실시하여 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 분말을 합성하였다. 합성된 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 분말을 -325 메쉬의 체를 이용하여 균일한 입도를 갖는 분말을 최종 합성하여 실험에 사용하였다.

<153> 합성한 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 분말 분말/바인더/도전제를 중량비로 94/3/3으로 하여 N-메틸피롤리돈 용매에 녹인 후 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 양극 활물질 슬러리를 $25\mu\text{m}$ 두께의 Al-포일 위에 $100\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후, 지름이 1.6cm인 원형으로 잘라 양극을 제조하였다. 제조된 양극 극판과 열화되지 않은 리튬 금속을 대극으로 사용하여 2016 타입의 코인 반쪽 전지를 제조하였다.

이때, 전해액으로는 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트의 혼합 용액(1/1 부피비)를 사용하였다.

<154> (실시예 10)

<155> 1 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하였다.

<156> (실시예 11)

<157> 10 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하였다.

<158> * 코발트계 양극 활물질의 모폴로지 특성

<159> 제조 방법에 따른 양극 활물질의 표면 특성을 알아보기 위하여, 실시예 9, 비교예 8 및 비교예 10의 양극 활물질의 SEM 사진을 도 7a, 8a 및 9a에 각각 나타내었으며, 이들을 8배 확대한 사진을 도 7b, 8b 및 9b에 각각 나타내었다. 도 7a 및 7b를 보면 실시예 9의 양극 활물질은 미세한 입자들이 표면에 부착되어 있는 반면에, 비교예 8 및 비교예 10의 양극 활물질은 표면이 매우 매끄럽게 형성되어 있음을 알 수 있다.

<160> 또한, 실시예 9, 비교예 8 및 비교예 10의 양극 활물질의 XRD 패턴을 도 10에 나타내었다. 도 10의 결과를 보면, 실시예 9와 비교예 8은 동일한 구조를 갖는 것으로 나타났으나, 비교예 10의 양극 활물질은 Co_xAlO_4 피크가 나타났음을 알 수 있다. 따라서, Al 도핑 용액을 사용하여 Al을 도핑할 경우에는 LiCoO_2 의

구조를 유지하나, Al 분말을 사용하여 Al을 도핑할 경우에는 LiCoO_2 구조가 변화됨을 알 수 있다.

<161> * 코발트계 양극 활물질의 충방전 특성 결과

<162> 실시예 9, 비교예 8 및 비교예 9의 양극 활물질을 충방전 속도를 변화시켜 가면서 충방전을 실시한 후, 충방전 전위와 방전 용량을 측정하여 그 결과를 도 11에 나타내었다. 도 11에 나타낸 것과 같이, 실시예 9의 양극 활물질은 충방전 속도가 증가되어도 충방전 전위 및 용량 감소가 거의 없는 반면에, 비교예 8 및 9의 양극 활물질은 충방전 속도가 증가됨에 따라 충방전 전위 및 용량이 현저하게 감소함을 알 수 있다. 도 11에 나타낸 결과를 보다 상세하게 알아보기 위하여, 충방전 속도에 따른 방전 용량 값과 방전 전위 값을 하기 표 1 및 2에 각각 나타내었다.

<163> 【표 1】

단위: mAh/g

	0.1C	0.5C	1C
비교예 8	158	150	135
비교예 9	161	157	144
실시예 9	158	151	144

<164> 【표 2】

단위: 볼트(V)

	0.1C	0.5C	1C
비교예 8	3.92	3.88	3.81
비교예 9	3.93	3.90	3.85
실시예 9	3.94	3.93	3.91

<165> 아울러, 실시예 9, 비교예 8 및 비교예 10의 양극 활물질의 사이클 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 12에 나타내었다. 도 12에 나타낸 것과 같이, 실시

예 9의 양극 활물질이 비교예 8 및 10에 비하여 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.

【발명의 효과】

<166> 본 발명의 제조 방법은 도핑 금속을 용액 상태로 첨가하여 우수한 고용 특성, 향상된 초기 방전 용량 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타내는 양극 활물질을 제조할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

리튬 원료 물질, 금속 원료 물질과 도핑 금속을 포함하는 도핑 용액을 혼합하고;

상기 혼합물을 열처리하는

공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 도핑 용액에서 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Ni, Mn, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 도핑 용액은 휘발성 용매 또는 물을 포함하는 것인 제조 방법.

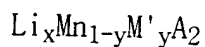
【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 금속 원료 물질은 망간 원료 물질, 니켈 원료 물질, 코발트 원료 물질 및 니켈 망간 원료 물질로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 것인 제조 방법.

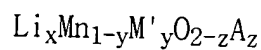
【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 9로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

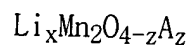
[화학식 1]



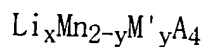
[화학식 2]



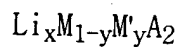
[화학식 3]



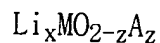
[화학식 4]



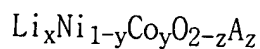
[화학식 5]



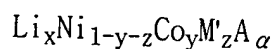
[화학식 6]



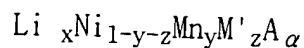
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



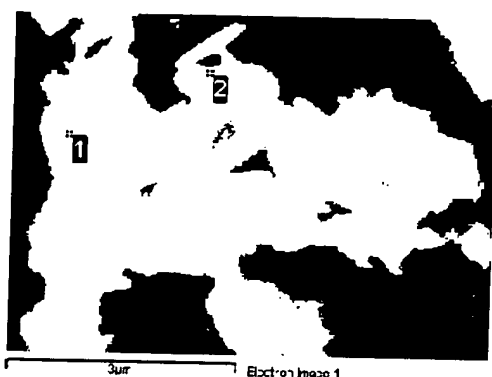
(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Ni, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 및 Lr 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, M'은 Mg, Al, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 열처리 공정은 400 내지 500℃에서 5 내지 20시간 동안 1차 실시하고, 700 내지 900℃에서 10시간 내지 30시간 동안 2차 실시하는 것인 제조 방법.

【도면】

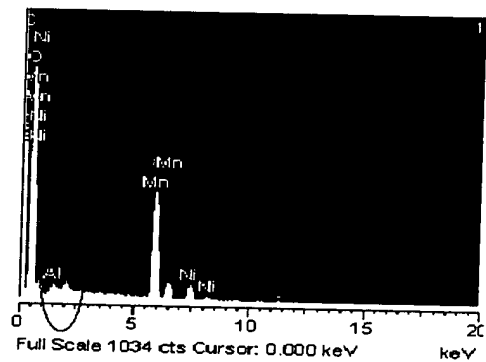
【도 1a】



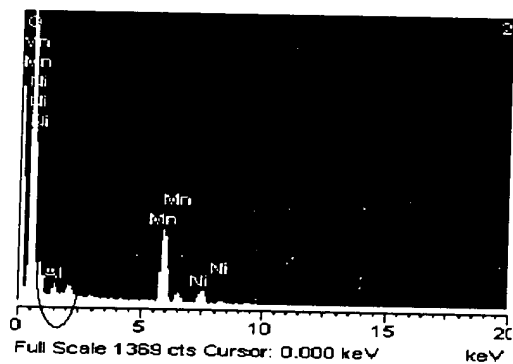
【도 1b】



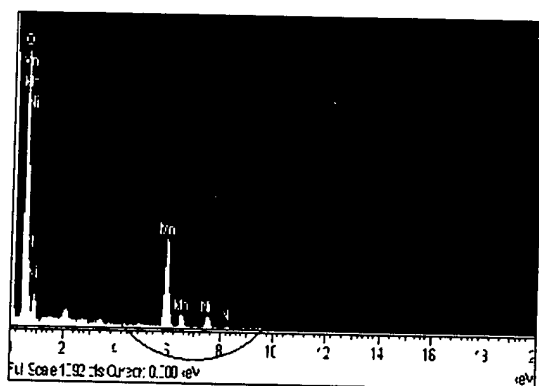
【도 2a】



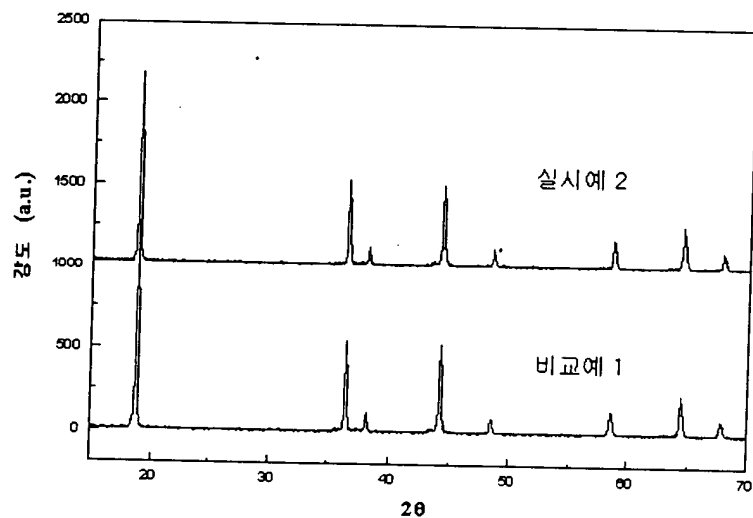
【도 2b】



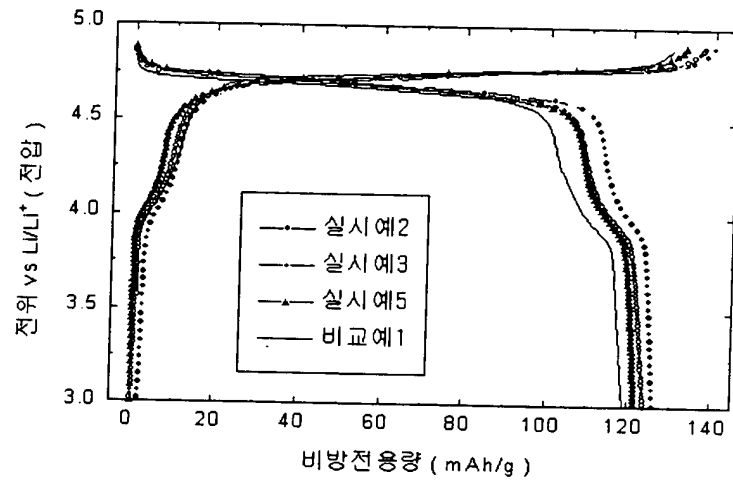
【도 2c】



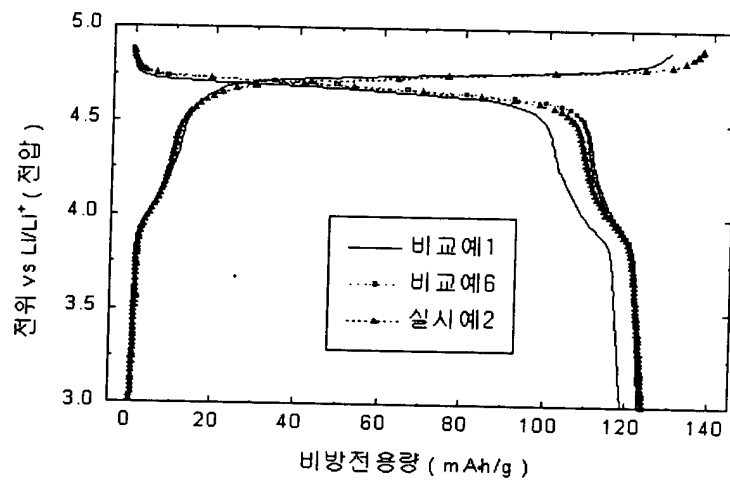
【도 3】



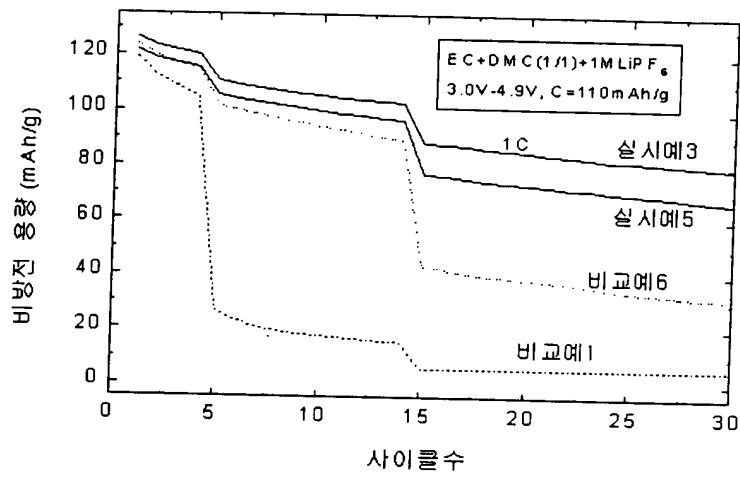
【도 4】



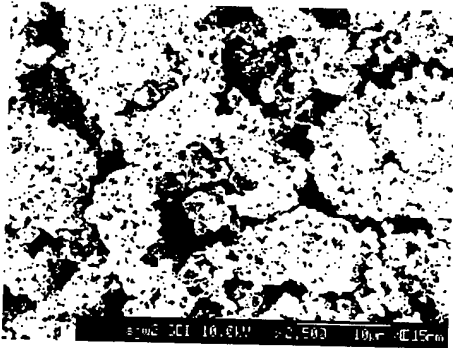
【도 5】



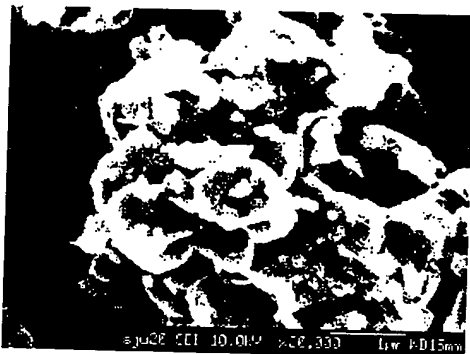
【도 6】



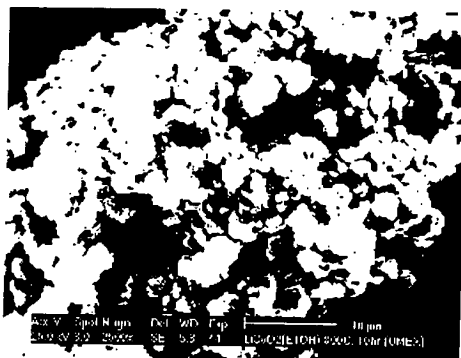
【도 7a】



【도 7b】



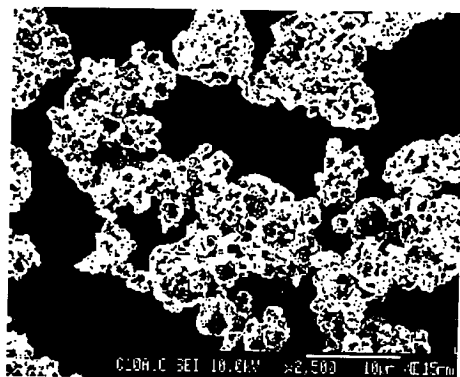
【도 8a】



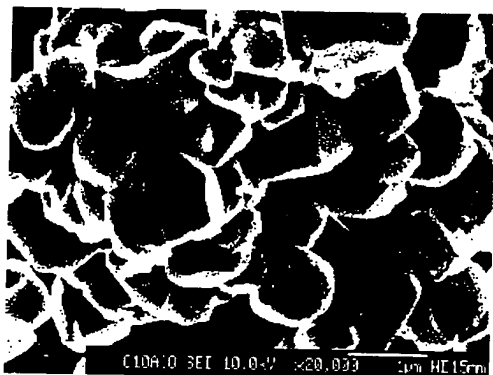
【도 8b】



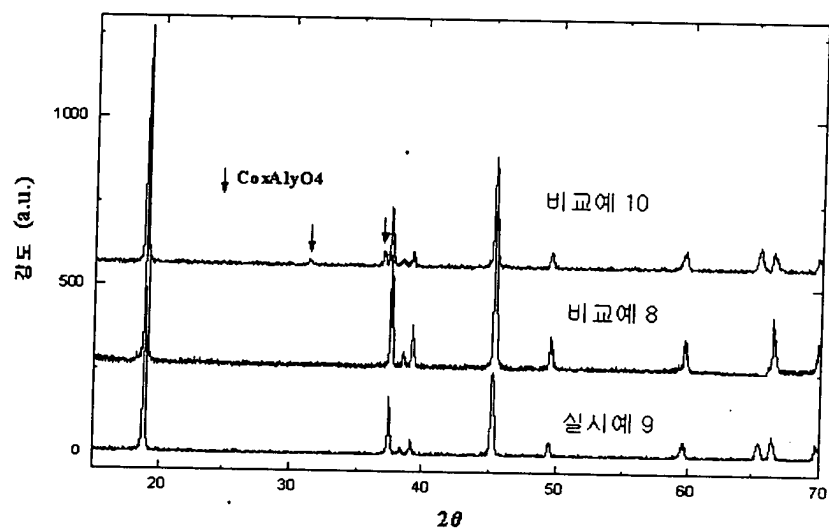
【도 9a】



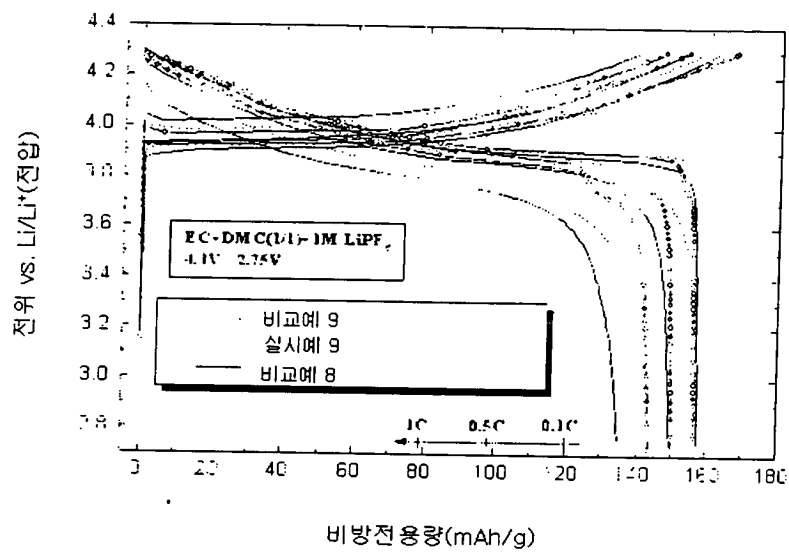
【도 9b】



【도 10】



【도 11】



【도 12】

